

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PCT

1449

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 5/18, G11B 5/704 // C08L 77:10	A1	(11) 国際公開番号 WO98/08892 (43) 国際公開日 1998年3月5日(05.03.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03036 (22) 国際出願日 1997年8月29日(29.08.97) (30) 優先権データ 特願平8/229019 1996年8月29日(29.08.96) JP 特願平8/229020 1996年8月29日(29.08.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 仙 明光(TSUKUDA, Akimitsu)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16 A1-29 Kyoto, (JP) 末岡雅則(SUEOKA, Masanori)(JP/JP) 〒520 滋賀県大津市園山2丁目13-1北園寮C446 Shiga, (JP) 筑木稔博(TSUZUKI, Toshihiro)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区竹鼻地藏寺南町16 A2-48 Kyoto, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 <i>See 61274, 220</i> Y 4, 5, 8 p 14 2 4-14 p 32 TABLE 4 cu 1
(54) Title: AROMATIC POLYAMIDE RESIN MOLDING, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND MAGNETIC RECORDING MEDIA PREPARED USING THE SAME (54) 発明の名称 芳香族ポリアミド系樹脂成形体、その製造方法およびそれを用いた磁気記録媒体 (57) Abstract An aromatic polyamide resin molding having a root-mean-square roughness of not less than 1.0 nm and a 10-point mean roughness of not more than 80 nm as measured on at least one surface thereof by interatomic force microscopy and a Young's modulus in tension of not less than 9.8 GPa. The molding is suitable as a film having excellent scraping resistance and evenness on the surface protrusions, particularly as a film for magnetic recording media.		

(57) 要約

本発明は、少なくとも一つの表面の原子間力顕微鏡による自乗平均粗さが1.0 nm以上で、かつ十点平均粗さが80 nm以下であり、少なくとも一方向の引張りヤング率が9.8 GPa以上である芳香族ポリアミド系樹脂成形体を提供する。この樹脂成形体は、耐削れ性、表面突起の均一性に優れた、フィルム、特に磁気記録媒体用フィルムとして好適な芳香族ポリアミド系樹脂成形体を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロベニア共和国
AU	オーストラリア	GB	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NL	オランダ	VN	ベトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		

明細書

芳香族ポリアミド系樹脂成形体、その製造方法およびそれを用いた磁気記録媒体

技術分野

本発明は、表面に均一、微細な突起が形成された芳香族ポリアミド系樹脂成形体、特に磁気記録媒体として好適に用いることができる芳香族ポリアミドフィルムに関するものである。

背景技術

芳香族ポリアミドは、その優れた耐熱性、機械特性を活かして繊維、フィルム、アラミドペーパーなど種々な用途に検討されている。特にパラ配向系の芳香族ポリアミドは剛性、強度等の機械特性が他のポリマーより優れているため、繊維としては“Kevlar”等の高強度繊維が良く知られている。また、フィルム化して用いる場合は、薄物化に非常に有利であり、プリンターリボン、磁気テープ、コンデンサー等の用途が考えられている。芳香族ポリアミドフィルムの加工工程、例えば、磁気記録媒体用途における塗布型あるいは金属薄膜型磁性層形成工程、あるいは感熱転写用途における感熱転写層塗布などの工程における加工速度の増大に伴い、芳香族ポリアミドフィルムには、一層良好な走行性、耐摩耗性等の表面特性が要求されつつある。また、磁気記録媒体の小型化、高密度化に伴い、ベースフィルムとなる芳香族ポリアミドフィルム表面に微細な突起を均一に多数形成することが磁気記録媒体の出力特性と走行性、耐久性のバランスをとるために要求されている。特に近年開発が進んでいる金属薄膜型磁性層を設けた磁気記録媒体においては、ベースフィルムの表面性が磁性層の表面性に大きな影響を及ぼすので、この要求が特に強くなってきている。

また、芳香族ポリアミドフィルムは従来、磁気記録媒体のベースフィルムに用いられてきたポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどのポリエステルフィルムや芳香族ポリイミドフィルムに比べ、剛性が高いため薄膜化が可能であり、大容量の磁気記録媒体に適した素材であるが、溶融製膜法により

成形されるポリエステルフィルムに対し、溶液製膜法で成形される点で大きく異なる。また、同じ溶液製膜法で成形される芳香族ポリイミドフィルムに比べ、芳香族ポリアミドフィルムの製造は、pH挙動などが大きく異なり、更に、重合溶液に無機塩などが含有されることが多く、製膜時の脱溶媒工程に格別の注意が必要である点で芳香族ポリイミドとは大きく異なる。従って、課題の達成のためには、芳香族ポリアミドに適合した技術を開発する必要がある。

フィルム表面に微細な突起を形成するために、フィルム中に無機粒子を含有させた芳香族ポリアミドフィルムが知られている（例えば、特開昭60-127523号公報、特開昭60-201914号公報）。また、表面突起形成のための粒子を含有する薄膜層を基層に積層した芳香族ポリアミドフィルムも知られている（例えば、特開平3-119512号公報）。

しかしながら、上記のような従来の、表面突起の殆どを粒子（例えば無機粒子）含有により形成した芳香族ポリアミドフィルムには、基本的に以下のような三つの大きな問題がある。

第一に芳香族ポリアミドに芳香族ポリアミドとは異質の無機粒子等の粒子を添加して表面を形成しようとする、芳香族ポリアミドの強い分子間力のために無機物との親和性が低下して脱落しやすくなったり、フィルム表面が削られやすくなったり、フィルム表面に傷がつきやすくなったりして、フィルム表面の耐摩耗性が低下しやすくなるという問題である。

第二に前述のように近年ますます微細な突起が要求されてきているため、含有せしめる粒子の粒径が小さくなる傾向にあるが、含有粒子の粒径が小さくなればなるほど、粒子間の斥力が低下し粒子が凝集しやすくなるため、結果として突起が不均一となりやすく、また粗大突起も増加しやすくなる。これは、芳香族ポリアミドポリマーとは異質の固体を混合することにより発生する本質的な問題であり、無機粒子あるいは有機粒子等の固体粒子を用いる場合において完全には避けがたい問題である。更に芳香族ポリアミドは、そのポリマー溶液を調製する工程において、溶液のpH変動が大きい場合があり、粒子の凝集が促進されることがあり、ことさら粒子凝集の問題に対して不利である。

第三に芳香族ポリアミドフィルムは、前述のような加工工程において、あるい

は最終製品の使用段階において、ガイドロールやガイドピン上を走行させることが多いが、含有粒子により形成された突起は相当硬いため、ガイドの表面が削られ、発生した粉がガイドやフィルムに付着するという問題を生じやすい。特にガイドがプラスチック製の場合や、フィルムが繰り返し走行、高速走行される場合に、この問題は顕著となる。

また、特開平 8-255332 号公報には、表面粗さを規定した非磁性支持体上に磁性層を設けた磁気記録媒体が開示されているが、支持体素材として実質的に開示されているのは、ポリエステルフィルムであり、芳香族ポリアミドとは素材を異にする。更に支持体の表面形成法については、製膜条件の調整による平滑化および添加粒子の大きさ、密度の調整によるのみしか記載されておらず、実質的に開示されていないとともに同方法では、上記問題の解決に対し、不十分である。

一方、特開平 3-237135 号公報には、芳香族ポリアミドと可溶性樹脂からなり、可溶性樹脂の重量分率が 10 重量%から 95 重量%の耐熱性フィルムが開示されているが、化学的特性、経済性を向上させようとするものであり、微細表面を形成する技術思想の記載、示唆はない。更に、可溶性樹脂を芳香族ポリアミドに対し多く含むために、芳香族ポリアミドの特徴である高い機械特性、特に高ヤング率が失われている。例えば、同公報の実施例においては、最もヤング率の高いものでも、6.2 GPa に過ぎない（実施例 2）。この他、同様な例として特開平 3-286680 号公報、特開平 3-227290 号公報、特開平 4-117433 号公報、特開平 4-27110 号公報などがあるが、いずれも同様である。

また、特開平 7-44857 号公報には、主となる芳香族ポリアミドに、それより溶解性の劣る異種の芳香族ポリアミドをブレンドし、成型時に異種芳香族ポリアミドが表面に析出することにより磁気材料用微細表面を形成したフィルムが開示されている。しかしながら、芳香族ポリアミド、特にパラ配向性の芳香族ポリアミドは、元来溶解性に優れるものではなく、そこに、更に溶解性の劣る芳香族ポリアミドをブレンドすると、そのポリマー溶液は一見完全に溶解しているように見えるが、実際には完全に混ざり合うことは困難である。本発明者らの検討

の結果、こうしたポリマー溶液をフィルム化した場合、微細な突起も存在するが、高さ150nm以上の粗大な突起も多数存在し、また、フィルム表面にクレータ状の凹凸が存在するなどの表面荒れが発生することがあることが判明した。一方、主となる芳香族ポリアミドと極めて構造の近い、すなわち溶解性がほぼ同等の芳香族ポリアミドをブレンドした場合、主となる芳香族ポリアミドと完全に混ざり合うためか突起が殆ど形成されないことも判明した。従って、同公報に開示された技術では、微細な突起を均一に形成することは困難である。

また、特開昭59-122547号公報には、芳香族ポリイミドにスルホン基を含有する樹脂を0.01重量%から10重量%含有させた滑り性に優れるポリイミド樹脂組成物が開示されている。しかしながら、芳香族ポリイミドは、芳香族ポリアミドとは、例えばフィルム化したときの特性が大きく異なるため、技術分野が異なる。

また、特開平4-8763号公報には、芳香族ポリアミド／ポリエーテルスルホン組成物の製造方法において、芳香族ポリアミド重合完了前にポリエーテルスルホンを添加する方法が開示されているが、成形体（フィルムなど）の特性、特にいかなる表面を設計・実現するかについては一切記載がなく、また、実施例においても、フィルム化などの成形すら行われていない。

本発明の第一の目的は、本質的に含有粒子によらず、芳香族ポリアミドと溶液状態において相溶あるいは溶解状態にある異種ポリマーとを成形時にミクロに分離させることにより、表面に本質的に均一、微細で、かつ芳香族ポリアミドとの親和性が従来法に較べ格段に高いため破壊されにくい表面突起が形成された芳香族ポリアミド系樹脂成形体を提供することにある。

発明の開示

本発明は、少なくとも一つの表面の原子間力顕微鏡による自乗平均粗さが1.0nm以上で、かつ十点平均粗さが80nm以下であり、少なくとも一方向の引張りヤング率が9.8GPa以上である芳香族ポリアミド系樹脂成形体、特にフィルムおよびその製造方法、並びに上記樹脂成形体を用いた磁気記録媒体を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の成形体において、後述の原子間力顕微鏡測定による自乗平均粗さ（以下 R_q と略す）が 1.0 nm 以上で、かつ十点平均粗さ（以下 R_z と略す）が 80 nm 以下であると、フィルム等に成形されたときに微細で均一な突起が形成されるので、磁気記録媒体、特に蒸着型磁性層が形成された磁気記録媒体としたときにヘッドとのスペーシングロスが小さく出力特性が良好となり、かつ走行性、耐久性も適度な粗さを持つため良好となる。 R_q が 1.0 nm 未満であると易滑性が失われ、フィルム等の製造時の巻き取り不良や、フィルム加工時の搬送不良、磁気記録媒体としたときの耐久性不良等が発生することがある。 R_q は好ましくは 2.0 nm 以上 10 nm 以下であり、更に好ましくは 2.5 nm 以上 8.0 nm 以下である。また、 R_z が 80 nm を超えると、表面が粗れたものとなり、感熱転写用途や磁気記録媒体用途での塗布ぬけや、磁気記録媒体の出力特性の低下を引き起こすことがある。 R_z は好ましくは 60 nm 以下であり、より好ましくは 50 nm 以下、更に好ましくは 40 nm 以下である。下限は通常 10 nm 程度である。

本発明の成形体は、少なくとも一方向の引張りヤング率が 9.8 GPa 以上である。引張りヤング率がいずれの方向においても 9.8 GPa 未満であると、加工性あるいは製品としたときの特性が低下する場合がある。特に薄膜の磁気記録媒体のベースとして用いられる場合、本特性を充たすことが、高出力の磁気記録媒体を得る点で重要となる。少なくとも一方向のヤング率は好ましくは 11.7 GPa 以上、更に好ましくは 12.7 GPa 以上である。尚、全ての方向のヤング率が 9.8 GPa 以上であることが好ましいことは言うまでもない。これらの特性を充たすためには、本発明に用いる芳香族ポリアミドの芳香環がパラ配向性を有しているものが、全芳香環の 50% 以上、より好ましくは 75% 以上、更に好ましくは 80% 以上、一層好ましくは 90% 以上をしめていることが好ましい。更には、後述する異種重合体が、芳香族ポリアミドと異種重合体の総量に対して $10\text{ 重量}\%$ 未満含有されることが好ましい。

本発明の成形体は、該表面の高さ 5 nm 以上の突起の非粒子指数が 80% 以上であることが好ましく、より好ましくは 85% 以上、更に好ましくは 95% 以上、

一層好ましくは99%以上である。すなわち、本発明において表面突起は、粒子により形成されるのではなく、例えば後述の芳香族ポリアミドと異種重合体との相分離を利用して形成されていることが好ましい。芳香族ポリアミドと異種重合体とは溶液状態においては、完全相溶あるいはそれに近い形態であり、成形時において相分離を起こさせることにより表面に突起を形成させる。従って、固体粒子を添加する場合に完全には避けがたい問題である粒子の凝集による粗大突起の発生や、突起の不均一性を本質的に解消することができる。上述のとおり、芳香族ポリアミドと異種重合体は溶液状態においては完全相溶あるいはそれに近い形態であるため、成形後においても相互の密着力が高く、外力が掛けられた際にも突起部分の脱落や損傷が本質的に起こりにくく、且つ粒子含有に較べ突起硬度が低いため、加工工程や最終製品使用時のロールやガイドの削れが発生しにくくなる。

また、本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、該表面における突起の平均高さを突起の平均径で除した値（以下HDと略す）が、 $1/40 \sim 1/2$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは、 $1/30 \sim 1/3$ の範囲であり、更に好ましくは、 $1/20 \sim 1/4$ の範囲である。HDが $1/40$ 未満である場合には、フィルム等の走行性が低下することがあり、 $1/2$ を超える場合は、急峻な突起となるため、フィルム等の製造時や加工工程においてロールに傷をつけたり、逆に突起に傷がついたりする懸念がある。

また、上記突起の平均径は、30nm以上300nm以下であることが好ましく、より好ましくは、50nm以上200nm以下、更に好ましくは、50nm以上150nm以下である。ここで言う平均径とは、表面突起の短軸と長軸との平均値を指す。平均径が、30nm未満であると、フィルム等の製造時や加工工程に外力が付与されたときに突起が変形を起こす懸念があり、平均径が300nmを超えると、磁気記録媒体の支持体として使用されたときにノイズを発生させることがある。

本発明の成形体は、該表面の最大突起粗さ（以下 R_t と略す）が平均粗さ（以下 R_a と略す）の20倍以下であると摩擦係数が微小な範囲にても均一となるため、成形体搬送時や磁気記録媒体等の最終製品使用時にロール、ガイドピン等と

の接触が良好となり、削れ等の問題が発生しなくなるため好ましい。上記の比は、好ましくは15倍以下であり、より好ましくは10倍以下である。その下限は通常5倍程度である。

また、本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、該表面上に形成される高さ5 nm以上の突起個数が 2×10^5 個/mm²以上であることが好ましい。突起個数がこの範囲にあると、フィルム等の製造時に搬送性、スリット性が良好となり、また、磁気記録媒体、特に蒸着型磁性層を形成した磁気記録媒体としたときの走行性、耐久性良好となる。突起個数は、より好ましくは、 1×10^6 個/mm²以上であり、さらに好ましいのは 3×10^6 個/mm²以上、もっとも好ましいのは 5×10^6 個/mm²以上である。更に、高さ50 nm以上の突起が 2×10^5 個/mm²以下であり、高さ5 nmの水平面で切った突起の断面積が、総面積の0.5～20%の範囲にあることが一層好ましい。高さ50 nm以上の突起が 2×10^5 個/mm²を超える場合、磁気記録媒体とした時の初期出力が低く、ドロップアウトが多発することがある。より好ましくは 1×10^5 個/mm²以下、更に好ましくは 5×10^4 個/mm²以下である。また、高さ5 nmの水平面で切った突起の断面積が、総面積の0.5%未満の場合、繰り返し走行させた場合、ヘッドやガイドピンとの摺動時に突起が削れ易くなり耐久性が低下することがあり、20%を越える場合、ヘッドやガイドピンとの接触面積が大きくなり耐久性が低下することがある。より好ましくは1.0～15%、更に好ましくは2.0～10%、最も好ましくは、2.0～5.0%である。

また、該表面において高さ10 nm以上の突起は 1×10^5 個/mm²以上、より好ましくは 5×10^5 個/mm²以上、更に好ましくは 1×10^6 個/mm²以上で、高さ10 nmの水平面で切った突起の断面積が、総面積の0.01～10%、より好ましくは0.05～8%、更に好ましくは0.1～7%であると電磁変換特性および耐久性により向上が見られるため好ましい。

更に、該表面において高さ15 nm以上の突起は 2×10^4 個/mm²以上、より好ましくは 5×10^4 個/mm²以上、更に好ましくは 1×10^5 個/mm²以上で、高さ15 nmの水平面で切った突起の断面積が、総面積の5%以下、より好ましくは3%、更に好ましくは0.001～3%であると電磁変換特性および耐

久性に更に向上が見られるためより好ましい。

本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、以下の組成を持つことが、表面に均一で微細な突起を形成する上で好ましい。

まず、芳香族ポリアミドであるが、本発明の芳香族ポリアミド系樹脂組成物に用いられる芳香族ポリアミドは、次の一般式 (I) および／または一般式 (II) で表わされる繰り返し単位を有するものである。

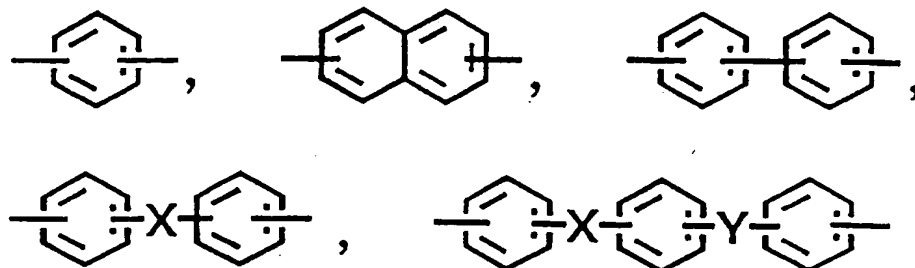
一般式 (I)



一般式 (II)



ここで、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は例えば、



などが挙げられ、X、Yは

$-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基）、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基などの置換基で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

特性面からは上記の芳香環がパラ配向位で結合されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上、最も好ましくは90%以上を占める重合体が、フィルムの剛性が高く耐熱性も良好となるため好ましい。ここで言うパラ配向位とは主鎖を形成する芳香核上の2価の結合手が互いに平行あるいは同軸となるものである。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン基（特に塩素）で置換された芳香環が全体の30%以上であると耐湿性が向上し、吸湿による寸法変化、剛性低下などの特性が改善されるために好ましい。

異種重合体とは、上記の芳香族ポリアミド以外の繰り返し単位を有する一種以上の重合体であって、芳香族ポリアミドと異種重合体の総量に対し、0.1重量%以上10重量%未満含有されると、成形体表面に本質的に均一で微細な突起を数多く形成することができるので好ましい。含有量が、0.1重量%未満であると、突起が形成されないか、形成されても個数、高さとも極めて小さくなりやすく、10重量%以上含有されると、相分離により形成された異種重合体のドメインが大きくなるために表面突起の高さ、径ともに大きくなり、本発明の範囲を充たすことは困難となる。更に含有量が10重量%以上であると、異種重合体の占める領域が大きくなり、芳香族ポリアミドとの界面剥離により芳香族ポリアミド系樹脂成形体の靱性が低下したり、芳香族ポリアミドの特徴である高剛性、耐熱性が低下したりすることがある。異種重合体の含有量は、用いられる芳香族ポリアミドと異種重合体の種類、溶解性、分子量、成形体のサイズ等により適切な設計が為されるべきであるが、より好ましくは、0.5重量%以上8重量%以下であり、更に好ましくは、1重量%以上6重量%以下である。

かかる異種重合体の種類は、目的の表面を設計するために適宜選定され、特に限定されるものではないが、芳香族ポリアミドの溶解性パラメーター δa 、含有される異種重合体の溶解性パラメーター δb としたときに、下式を充たすことが、本発明の目的を達成する上で好ましい。

$$50 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2} \leq \delta a \leq 70 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$$

$$2 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2} \leq |\delta a - \delta b| \leq 20 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$$

ここで言う溶解性パラメーターとは、Fedorsの方法により計算される値である（計算方法は、例えば、Properties of Polymers, chapter 7 (D. W. Van Kr

everen著、1976、Elsevier)等に示されている)。芳香族ポリアミド、異種重合体の構造によっては、含有される化学種のパラメーターが求められていないため Fedors の方法で計算できないものもあるが、その場合は近似の化学種を用いることで代用する（例えば、 $-\text{SO}_2-$ についてのパラメーターはないが、 $-\text{S}-$ と、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ の値を用いて代用することとする）。溶解性パラメーターは、異種ポリマー間の相溶性の目安となるパラメーターであり、 δa 、 δb が上記の範囲であると、分散相の大きさが規制され、好ましく表面突起が本願発明の範囲を充たすことができる。 $|\delta a - \delta b|$ は、より好ましくは、

$$2 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2} \leq |\delta a - \delta b| \leq 16 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$$

であり、更に好ましくは、

$$2 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2} \leq |\delta a - \delta b| \leq 12 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$$

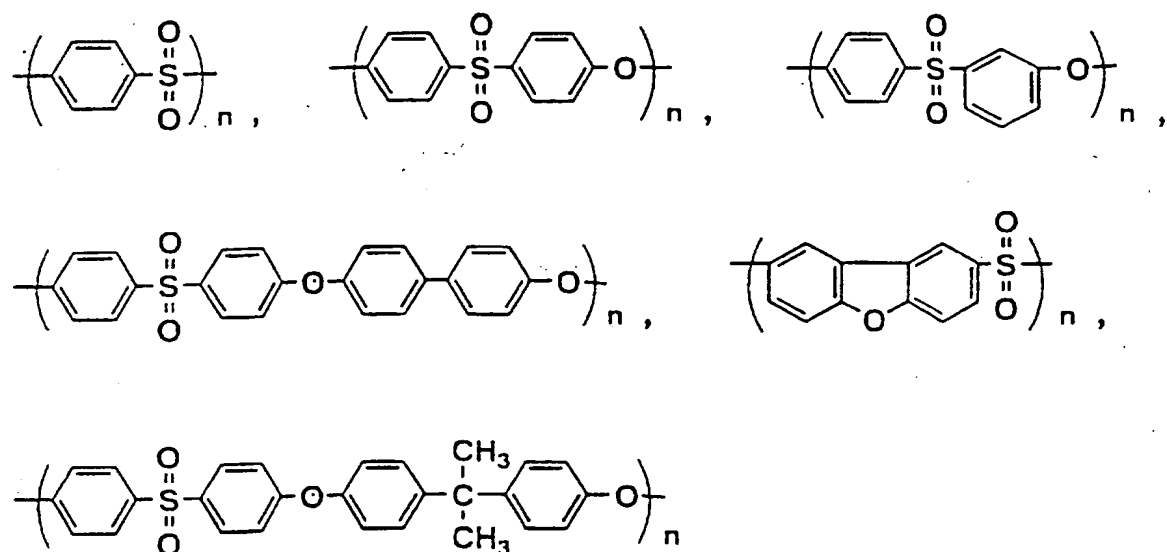
である。

また、芳香族ポリアミド本来の耐熱性、機械特性を充分に発揮させるためには異種重合体も耐熱性に優れることが好ましく、ガラス転移温度、またはガラス転移温度が明確でない場合は、JIS-D648に記載の熱変形温度が、 150°C 以上、より好ましくは、 200°C 以上であることが好ましい。

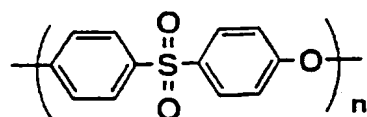
このような異種重合体の例としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリイミドまたはその前駆体であるポリアミド酸、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタアクリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール等が挙げられるが、形成される表面突起の均一性、耐熱性の点から、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリスルフィドスルホンなどの芳香族ポリスルホン系重合体、芳香族ポリエーテルイミド系重合体、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシドなどのポリフェニレンオキシド系重合体、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどの芳香族ポリケトン系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族ポリエステル系重合体、ポリイミドまたはその前駆体

であるポリアミド酸を用いる芳香族ポリイミド系重合体等から選ばれる少なくとも一種の重合体を含有することが好ましい。この中で特に好ましいのは、芳香族ポリスルホン系重合体である。ここでいう芳香族ポリスルホン系重合体とは、ビスフェノールAのナトリウム塩と、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとの重縮合、4-(4-クロロフェニルスルホニル)フェノールのカリウム塩の重縮合などにより製造されるポリスルホンに代表される繰り返し単位中に少なくとも1個のスルホン基-SO₂-を有する芳香族ポリスルホン系重合体であり、具体的には、式(I I I)で表される繰り返し単位を有する公知の芳香族ポリスルホン系重合体が挙げられ、これらを2種以上用いても差し支えない。

式(I I I)



ここで、nは正の整数であり、5以上1000以下のものが耐熱性および有機溶媒への溶解性の点で好ましい。また、この中でも特に、



が均一な突起を形成できる点で好ましい。

上記の芳香族ポリスルホン系重合体は、重量分率で0.1%以上10%未満、より好ましくは0.5%以上8%以下、更に好ましくは、1%以上6%以下含有させることが望ましい。芳香族ポリスルホン系重合体は、芳香族ポリアミドとは

完全には相溶しないものであるが、本発明者らは、ポリマー溶液とした場合、芳香族ポリスルホン系重合体が少量であれば相溶性が良好で、この混合溶液から後述のように注意深く製膜すれば、芳香族ポリアミドと芳香族ポリスルホン系重合体との相分離により均一な突起が形成されることを見出したのである。該重量分率が0.1%未満の場合、突起の高さおよび個数が十分でなく、滑り性が悪いために、耐久性が悪化することがある。また、10%以上の場合は、粗大突起が多くなり磁気記録媒体とした時の電磁変換特性が悪化するだけでなく、フィルムの機械特性が劣化することがある。

芳香族ポリアミドと異種重合体とのブレンド方法としては、芳香族ポリアミドの重合前あるいは重合後に、ペレット、粉末状の異種重合体を直接あるいは、溶剤に溶解させて添加しても構わないが、芳香族ポリアミドと異種重合体とを溶剤に溶解させた状態でブレンドし、成型用原液とすることが好ましい。芳香族ポリアミドと異種重合体を溶解させる溶剤は、それぞれ異なったものでも構わないが、コスト、生産性等の工業的メリットを勘案すると同種の溶剤が好ましい。このような溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチレンホスホルアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホンなどの有機溶媒や濃硫酸等の鉱酸が挙げられる。

本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、上述のとおり芳香族ポリアミドと異種重合体とのブレンドによって好ましく製造され、粒子を含有しなくとも均一で、微細な表面突起を形成できるものであるが、用途によっては粒子を0.0001~1.0重量%含有されていても良い。この場合、非粒子指数が、80%以上となるように添加量を調整することが好ましい。

さらにまた、異種重合体をブレンドすることなく、粒子を添加することのみによって本発明の要件を満たす成形体を製造してもよい。

粒子としては、有機粒子、無機粒子何れでも差し支えなく、例えば架橋ポリビニルベンゼン、アクリル、架橋ポリスチレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、フッ素樹脂などの有機高分子からなる粒子、コロイダルシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ゼオライト等の無機粒子、あるいは上記高分子粒子に他の有機物で被覆等の

各種処理を施した上記有機高分子粒子、あるいは表面に上記の有機高分子で被覆等の各種処理を施した無機粒子等が挙げられる。粒子径としては、5～100 nmのものが好ましく、より好ましくは10～50 nm、更に好ましくは15～30 nmであり、単分散粒子を用いることが好ましい。また、これらの中から、複数の粒子を組み合わせて用いても良く、また大きさの異なる粒子を組み合わせて使用しても差し支えない。粒子の含有量は、用途により適切に設計されるものであるが、フィルム、特に磁気記録媒体用途に用いる場合には0.0001～1.0重量%とするのが好ましく、より好ましくは0.001～0.2重量%、更に好ましくは0.005～0.1重量%である。

本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は均一な突起を形成させるものであるため、粒子形状としては球形粒子が好ましく、また粒径の均一なものを使用することが望ましい。詳しくは平均粒子径をDとした時の粒径分布の相対標準偏差 σ （標準偏差／平均粒子径）が、 $\sigma \leq 0.3$ を充たすことが好ましく、より好ましくは $\sigma \leq 0.15$ である。

上記の粒子突起の該表面における突起個数は、用途により適切に設計されるものであるが、突起個数が、 0.1×10^4 個/mm²以上 20×10^4 個/mm²以下、より好ましくは、 0.3×10^4 個/mm²以上 10×10^4 個/mm²以下、更に好ましくは、 0.7×10^4 個/mm²以上 2×10^4 個/mm²以下であると、特に磁気記録媒体の支持体として用いられた場合、滑り性を更に向上させることができるため好ましい。

また、上記粒子突起の平均突起高さが10 nm以上75 nm以下であると、フィルムの滑り性を更に向上させることができるので好ましい。より好ましくは20 nm以上60 nmであり、更に好ましくは30 nm以上50 nmである。

本発明のフィルムは上記組成物を主要成分とするが、本発明の目的を阻害しない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤等の無機または有機の添加剤がブレンドされていてもよい。

本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、その優れた表面特性を活かして繊維、フィルム、インモールド成型品等に加工されるが、フィルムとして成形されることが本発明の効果を奏する上で最も好ましい。更に本発明者らは検討の結果、

厚みが1～20 μm の薄膜フィルムである場合に、より均一性に優れた表面突起が形成されることを見いだした。より好ましくは2～10 μm 、更に好ましくは、2.5～7 μm である。

また、本発明のフィルムは少なくとも一方向の引張りヤング率が9.8 GPa以上であるため、優れた表面性と相まって、薄膜でも加工特性、製品としたときの外力が付与されたときの安定性の優れたフィルムとなる。特に磁気記録媒体用途の場合、磁気テープの出力は、テープとヘッドとのヘッドタッチ性の向上に伴って上がるために基材フィルムの高ヤング率化が求められる。記録方法が固定ヘッド式の場合は長手方向の、ヘリカルスキャン方式の場合は幅方向のヤング率が特に必要であり、基材フィルムのいずれの方向も9.8 GPa未満であれば、いずれの記録方式を採用しても高出力が得られないので好ましくない。尚、本発明の芳香族ポリアミドフィルムの少なくとも一方向のヤング率は好ましくは11.7 GPa以上、更に好ましくは12.7 GPa以上である。尚、全ての方向のヤング率が9.8 GPa以上であることが好ましいのは言うまでもない。

該フィルムの少なくとも一方向の伸度は10%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上であると適度な柔軟性を持つので好ましい。

該フィルムの吸湿率は、5%以下、より好ましくは3%以下、更に好ましくは2%以下であると、磁気記録媒体用途にて湿度変化によるテープの伸縮が抑えられ、良好な出力特性を保てるので好ましい。

該フィルムの200℃、10分間での熱収縮率は0.5%以下が好ましく、より好ましくは0.3%以下であると、磁気記録媒体用途にて温度変化によるテープの伸びが抑えられ、良好な出力特性を保てるので好ましい。

該フィルムは、単層であっても、多層であっても差し支えない。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、少なくとも一方に異種重合体を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。多層の場合、本発明のフィルム表面が少なくとも一面の最外層に積層されることが好ましい。

本発明は、所定の面の突起高さや突起個数を制御することにより、表面平滑性、

走行性に優れたフィルムとなる芳香族ポリアミド系樹脂成形体を提供することができる。本発明芳香族ポリアミド系樹脂成形体は、繊維、インモールド成型品としても好適に用いることができるが、特にフィルムに成形されることが好適である。フィルムとしては、フレキシブルプリント基板、コンデンサー、プリンタリボン等にも好適に使用できるが、磁気記録媒体用、中でもフィルム表面に形成される突起に高密度、高精度が要求される金属薄膜型磁性層を形成したコンピュータ用外部メモリ、デジタルビデオ用テープに特に適している。

特に、芳香族ポリスルホン系重合体を含有した芳香族ポリアミドフィルムとすることにより、フィルム表面に高さの揃った突起が高密度に形成され、磁気記録媒体とした時の電磁変換特性および耐久性に優れたフィルムが得られる。

磁気記録媒体の形態は、ディスク状、カード状、テープ状等特に限定されないが、本発明のフィルムの優れた表面性、高ヤング率を活かした薄膜化に対応するため、本発明のフィルムからなる支持体の厚みが $6.5\mu\text{m}$ 以下、幅が $2.3\sim 13\text{mm}$ 、長さが 100m /巻以上、磁気記録媒体としての記録密度（非圧縮時）が $8\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上の長尺、高密度の磁気テープとした時に表面形状を規制すること、また高い剛性を持つことによる優れた効果をより一層奏することができるので特に好ましい。ここで定義する記録密度とは、1カセットあたりの全記録容量を使用されている磁気テープの（長さ×幅）で除したものである。磁気テープに代表される磁気記録媒体には近年ますます小型化、高容量化の要求が高いが、高容量化を実施する上で以下のポイントがある。一つは、支持体の厚さを薄くして長尺化により全体としての記録容量を向上させる方法であり、今一つは、トラック幅の狭幅化、記録波長の短波長化などにより単位面積当たりの記録容量を向上させる方法であり、一般的にはこれらを併用する方向にある。支持体の厚みを薄くする場合には、支持体の剛性が高いことがもちろん必要であるが、支持体が厚いときに較べてヘッドタッチ、ひいては電磁変換特性に関わる支持体表面の寄与が大きくなる。すなわちテープが厚い場合は走行テンション、ヘッドへのタッチ圧は高く設定できるため、支持体表面が無規制なものであってもヘッドに安定に接することができるのに対し、テープの薄膜化を行った場合、走行テンションやヘッドのタッチ圧は低くせざるを得ず、従って支持体表面が本発明のよう

に規制されたものでないと、ヘッドへの密着性、走行性が不均一、不安定なものとなるためトラックの位置ずれやシグナルの欠落を発生しやすくなる。また、データ転送速度の高速化の要請により、従来以上にヘッドとテープの相対速度が大きくなる傾向にあるが、それによる摩擦熱を必要以上に発生させないためにも、突起高さと個数が特定範囲に制御された本発明のフィルムは極めて有効である。以上のように本発明のフィルムは、こうした高容量化の要請に対し好適に応えることのできる磁気テープとすることができる。支持体の厚みは好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $4\sim 5\mu\text{m}$ 以下であり、磁気記録媒体としての記録密度は好ましくは $25\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上、更に好ましくは $34\text{キロバイト}/\text{mm}^2$ 以上である。

また本発明の磁気記録媒体は、民生用、プロ用、D-1、D-2、D-3等の放送局用、デジタルビデオカセット、DDS-2、3、4、データ8mm、QIC等のデータストレージ用途に好適に用いることができるが、データ欠落等の信頼性が最も重視されるデータストレージ用途に最適に用いることができる。

また磁性層の形成法は、酸化鉄、メタル粉等の磁性粉を熱硬化性、熱可塑性あるいは放射線硬化性などのバインダーと混練し塗布、乾燥を行う塗布法、Ni、Co、Cr、Fe、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの金属またはそれらの合金を蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などにより基材フィルム上に直接磁性金属薄膜層を形成する乾式法のいずれの方式も採用できるが、乾式法を採用した場合に本発明のフィルムの優れた表面性が一層活かされるために好ましい。乾式法を採用した場合、得られた磁気記録媒体の更なる耐久性向上、滑り性付与を目的としてダイヤモンド・ライク・コーティングのような保護層、更にその上に潤滑層が形成されることがある。

また、磁化方式については、水平磁化、垂直磁化のいずれをも問わず、更に光記録テープにも好適に使用できる。

次に本発明の製造方法を説明するが、これに限定されるものではない。

まず芳香族ポリアミドであるが、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極性溶媒中で、溶液重合したり、

水系媒体を使用する界面重合などで合成される。この時、低分子量物の生成を抑制するため、反応を阻害するような水、その他の物質の混入は避けるべきであり、効率的な攪拌手段をとることが好ましい。また、原料の当量性は重要であるが、製膜性を損なう恐れのある時は、適当に調整することができる。また、溶解助剤として塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、臭化リチウム、硝酸リチウムなどを添加しても良い。

単量体として芳香族ジ酸クロリドと芳香族ジアミンを用いると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの周期律表Ⅰ族かⅡ族のカチオンと水酸化物イオン、炭酸イオンなどのアニオンからなる塩に代表される無機物の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機物の中和剤が使用される。また、基材フィルムの湿度特性を改善する目的で、塩化ベンゾイル、無水フタル酸、酢酸クロリド、アニリン等を重合の完了した系に添加し、ポリマーの末端を封鎖しても良い。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

これらのポリマ溶液はそのまま異種重合体とのブレンド用原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解してブレンド用原液を調製してもよい。

また、上記工程中に無機あるいは有機粒子を添加しても良い。

本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度（ポリマ 0.5 g を硫酸中で 100 ml の溶液として 30℃ で測定した値）は、0.5 以上であることが好ましい。

原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃度は 2～40 重量％程度が好ましい。

一方、異種重合体は、ペレット、粉末状の重合体を芳香族ポリアミドの重合前あるいは重合後の溶液にそのまま添加しても、同種あるいは異種の溶剤に溶解させて添加、ブレンドしても良い。

次に本発明の芳香族ポリアミド系樹脂成形体の成形法につき、フィルムに成形する場合を例にとって説明する。

上記のように調製された製膜原液は、濾過精度が6000nm以下のフィルターによって濾過された後、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法があるが、本発明の芳香族ポリアミド系フィルムを得るには、相分離による表面突起形成を制御しやすい点で、乾湿式法または乾式法が好ましい。乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつまで乾燥する。本発明の芳香族ポリアミド系フィルムを得るには、この乾燥工程条件が重要なポイントの1つであり、得られるフィルムの表面性に大きな影響を与える。すなわち、原液キャスト時の支持体温度 T_b (°C) とキャストフィルム上に導入される熱風温度 T_a (°C) が、下式を充たす範囲であると溶剤乾燥時に発生する対流効果により異種重合体が、場所によらず表面に析出するために、均一、微細な表面突起を持つ本発明の芳香族ポリアミド系フィルムを好適に得ることが可能となる。

$$20 \leq T_a - T_b$$

$T_a - T_b$ が20°C未満では、温度による対流効果が小さいため、十分な突起を形成できないことがあり、より好ましくは40°C以上であり、更に好ましくは50°C以上である。 $T_a - T_b$ の上限は極端な乾燥斑が発生しない範囲として100°C程度である。支持体としてエンドレスベルトを使用する場合、エンドレスベルト上下の加熱温度を調整すること、あるいは、フィルム剥離後にエンドレスベルトを冷却することで、ポリマーキャスト時の温度差を好適に付与できる。更にキャストフィルムから溶媒を飛散させ、薄膜を乾燥する際に、脱溶媒速度を3~20%/分、好ましくは5~15%/分で乾燥することが一層好ましい。脱溶媒速度が3%/分未満の場合、突起が扁平になり、本発明の範囲を充たさないことがある。また、脱溶媒速度が20%/分を超える場合、粗大突起が多くなり、表面が粗れ、本発明の範囲を超えることがある。更に、芳香族ポリアミドあるいは異種重合体の種類により口金からのキャスト温度を40°C~150°Cの範囲で制御することにより、ポリマー溶液段階で相分離を起こしやすい芳香族ポリアミ

ド系ポリマーを溶液中では、相溶し、成形時に相分離せしめ本発明の表面突起を持つフィルムに仕上げるができる。また、この乾燥工程で用いられるドラム、エンドレスベルトの表面欠点頻度を制御することでベルト接触面の表面性を制御できる。好ましくは径が $30\mu\text{m}$ 以上の表面欠点頻度が $0.001\sim0.02$ 個/ mm^2 、より好ましくは $0.002\sim0.015$ 個/ mm^2 である。

こうして自己支持性を得たフィルムは、次いで湿式工程に導入される。湿式浴は一般に水系媒体からなるものであり、水の他に有機、無機の溶剤や無機塩等を含含有していてもよい。該浴温度は通常 $0\sim100^\circ\text{C}$ で使用され、湿式浴を通すことでフィルム中に含有された塩類、溶媒の抽出が行なわれる。ここで湿式浴に導入されるときフィルムは未だ十分な表面硬度を持っていないため、湿式浴媒体にコンタミ等があるとフィルム表面の付着し表面性が悪化する。このため湿式浴に使用される媒体は、濾過精度 6000nm 以下、好ましくは 5000nm 以下、更に好ましくは 3000nm 以下のフィルターを通して供給される必要がある。これら湿式浴全体を通過する時間はフィルムの厚みにもよるが 10 秒 ~ 30 分である。さらに必要に応じフィルムの長手方向に延伸が行なわれる。

フィルムは次いでテンターに導入され乾燥および／または熱処理が行なわれるが、かかる乾燥および／または熱処理条件が本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るための重要な条件の1つである。乾燥および／または熱処理は、一般にスリット状あるいは円筒状のノズルから熱風をフィルム面に吹き付けることにより行われるが、その最高温度が異種重合体のガラス転移温度($^\circ\text{C}$:以下 T_g と記す)以上、 $(T_g + 100^\circ\text{C})$ 以下で行われると本発明の表面性を達成する上で好ましい。最高温度が上記範囲内であると異種重合体がブラウン運動により球形あるいは楕円形になり易く、本発明の範囲内に好適に入るためである。最高温度はより好ましくは、 T_g 以上($T_g + 80^\circ\text{C}$)以下であり、更に好ましくは T_g 以上($T_g + 50^\circ\text{C}$)である。更に、該熱風のフィルム面における風速が $1\sim30\text{m}/\text{秒}$ 、より好ましくは $2\sim20\text{m}/\text{秒}$ 、更に好ましくは $2\sim10\text{m}/\text{秒}$ であると本発明のフィルムをより好適に得ることができる。風速が $1\text{m}/\text{秒}$ 未満であるとフィルムへの伝熱が不均一になるため面荒れが発生しやすく、また、風速が $30\text{m}/\text{秒}$ を超えるとクレーター状の凹凸が発生し、面が大きく荒れることがある。

また、上記最高温度による乾燥および／または熱処理は、テンター中であれば何れの時点で行われても良い。例えば、一旦乾燥後最高温度による熱処理を行っても良く、また、最高温度による処理後、更にそれ以下の温度で熱処理を加えても良い。

以上のように形成されるフィルムはその製膜工程中で、機械特性、熱特性が本発明の範囲となるように延伸が行なわれるが、延伸倍率は面倍率で0.8～8.0（面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。1以下はリラックスを意味する。）の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1.1～5.0である。以上の工程を経て、ワインダーで巻き取って芳香族ポリアミド系フィルムが得られる。

また、延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷する事が有効であり、50℃／秒以下の速度で冷却する事が有効である。

本発明のフィルムは単層フィルムであっても良好な表面特性の実現を可能たらしめるものであるが、積層フィルムであっても構わない。積層フィルムとする場合には、例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、少なくとも一方に芳香族ポリスルホンを添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法、例えば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

次に、本発明に関連する種々の特性値について、その測定法および評価基準を説明する。

(1) 自乗平均粗さ (R_q)、十点平均粗さ (R_z)、平均粗さ (R_a)、最大突起粗さ (R_t)、突起個数、平均突起径、平均突起高さ／平均突起径 (HD)、突起断面積について：

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて以下の条件で、場所を変えて測定を10回行う。

装置：NanoScopeIII AFM (Digital Instruments社製)

カンチレバー：シリコン単結晶

走査モード：タッピングモード

走査範囲 : $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

走査速度 : 0.5 Hz

測定環境 : 温度 25℃、相対湿度 55%

R_q, R_z, R_a, R_t、突起個数については、上記測定で得られた値の平均値とする。

HDについては、上記測定において、平坦面(0 nm)の断面で切断したときのそれぞれの突起の面積より面積平均直径Dを計算し、これを平均突起径とする。更にその突起の高さHをDで除したものをその突起のHD_iとする。これを無作為に選んだ100個以上の突起について行いその平均値をHDとする。

一定の高さの水平面で切った突起の断面積の総面積に対する割合は、平坦面(0 nm)から、一定の高さの平坦面と平行な断面で切断したときの断面積を上記のAFM測定より求め、その断面積を測定面積で除した値に100を乗じたものとする。

尚、走査電子顕微鏡にてシャドーイング(5°)をかけた像を倍率30000倍以上で観察し、影の長さより高さ5 nm以上の突起をカウントすることにより、突起個数を求めても良い。また、それぞれの突起の(長径+短径)/2をその突起の平均直径とし、突起高さ/平均直径を100個以上の突起について求め、その平均をHDとしても良い。

(2) 非粒子指数

以下の電界放射型走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析計(FE-SEM-XMA)を用いて任意の突起100個以上について分析を行い、粒子起因の成分を検出した突起の個数を測定し、下式により非粒子指数を算出する。

非粒子指数(%)

$$= 100 \times (\text{上記測定で粒子起因成分を検出した個数}) / (\text{測定突起個数})$$

装置

電界放射型走査電子顕微鏡 日立製作所(株)製 S-800

エネルギー分散型 X 線分析計 堀場製作所 (株) 製 EMAX-3770

測定条件

加速電圧: 15 kV

照射電流: 0.2 nA

計測時間: 100 sec

試料調製 試料にカーボンを蒸着

(3) 引張りヤング率・伸度

フィルムを幅 10 mm、長さ 150 mm に切断し、チャック間距離 100 mm にして引張速度 300 mm/分、チャート速度 500 mm/分、温度 23℃、相対湿度 65% の条件下にて、インストロンタイプの引張試験装置にて引っ張る。得られた荷重-伸び曲線の立ち上がり部の接線より引張りヤング率を求める。またフィルム破断時の長さからチャック間距離を減じたものをチャック間距離で除したものに 100 を乗じて伸度とした。

(4) 耐削れ性

フィルムを 8 mm のテープ状にスリットしたものを、テープ走行試験機 ((株) 横浜システム研究所製 TBT 300 D/H) を使用して、ポリオキシメチレン製のガイドピン上を走行させる (走行速度 200 m/分、走行回数 10 パス、巻き付け角 180°、走行張力 1 kg/mm²)。走行後、このピンの損傷程度をを観察し、以下の基準で判定する。

◎: 傷の発生が全く見られない

○: 浅い傷が一部分に見られる

△: 浅い傷が全面に見られる

×: 深い傷が全面に見られる

(5) フィルム粉・粒子脱落性

フィルムを 8 mm のテープ状にスリットしたものを、テープ走行試験機 ((株) 横浜システム研究所製 TBT 300 D/H) を使用して、ステンレス製のガイド

ピン上を走行させる（走行速度 200 m/分、走行回数 10 パス、巻き付け角 180°、走行張力 1 kg/mm²）。走行後、このピン上に付着した脱落フィルム粉・粒子の程度で判定する。

◎：ガイドピンへの付着が見られない

○：少量の付着が部分的に見られる

△：少量の付着が全面に見られる

×：全面に大量に付着が見られる

（６）耐傷つき性

新東化学（株）製、連続荷重式引っかかり強度試験機 HEIDON-18 を用いて、引っかかりテストを行い、WYCO 社製、非接触粗さ計 TOPO-3D で、傷の深さを定量する。

測定条件

引っかかり針：先端曲率半径 100 μm（サファイア製）

荷重：0～100 g / 100 mm

走行速度：10 m/分

評価基準

○：傷の深さが 0.5 μm 未満

△：傷の深さが 0.5 μm 以上 1.5 μm 未満

×：傷の深さが 1.5 μm 以上

（７）脱溶媒速度

乾式工程で t 分間乾燥後ベルトから剥離したゲルフィルムの一部を切り取り重量 (W₁) を測定する。このフィルムを水浴中で 10 分間洗浄後、280℃で熱処理し、その重量 (W₂) からゲルフィルム中のポリマー濃度 (P₁) を下式により算出する。脱溶媒速度は、P₁ と製膜原液の初期濃度 P₀ から下式により算出する。

$$P_1 = (W_2 / W_1) \times 100$$

$$\text{脱溶媒速度} = (P_1 - P_0) / t$$

(8) 電磁変換特性

a) 初期出力特性

真空蒸着法により製膜時に金属ベルトと接しない表面に磁性層を形成したフィルムを幅 6.35 mm、長さ 150 m にスリットし、カセットに組みこんだ後、6.5 MHz の正弦波を最適記録電流で記録し、再生出力を標準テープとの差で表した。

b) ドロップアウト

上記のテープカセットをビデオデッキにより、4.4 メガヘルツの信号を記録し、該テープを再生し、大倉インダストリー（株）製ドロップアウトカウンターにて $15 \mu\text{sec} - 20 \text{ dB}$ におけるドロップアウト数を 20 分間測定し、1 分間当たりのドロップアウト数（個／分）に換算した。

(9) 耐久性

25℃、55% RH の雰囲気、外径 6 mm ϕ のガイドピンに上記 (4-a) で得られたテープを角度 $\theta = \pi/2$ (rad)、入テンション $T_1 = 200 \text{ g}$ 、1000 m/分の速さで 100 回走行させた後、出力特性を測定し、以下の基準で評価した。

○：初期出力特性との差が 1 dB 未満

△：初期出力特性との差が 1 dB 以上 3 dB 未満

×：初期出力特性との差が 3 dB 以上

次に実施例に基づき本発明を説明するがこれらに限定されるものではない。

実施例 1

N-メチルー 2-ピロリドン（以下 NMP と略す）に芳香族ジアミン成分として 80 モル％に相当する 2-クロルパラフェニレンジアミンと、20 モル％に相当する 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに 100 モル％に相当する 2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2 時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度 10 重量％、粘度 3000 ポイズの芳香族ポリアミド溶液（以下溶液 A とする）を得た。

一方、ポリエーテルスルホン（三井東圧（株）製PES-E2010、以下PESと略す）をNMPに10重量％溶解させ、PESの含有量が芳香族ポリアミドとPESの合計量に対し3重量％含有されるように溶液Aとブレンドし、50℃で3時間充分に混合した。

こうして得られた混合溶液を濾過精度5000nm、1000nmのフィルターを通した後、径が30 μ m以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度60℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度（T_b）は140℃、熱風温度（T_a）は170℃であり、脱溶媒速度は10.2％/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速5m/秒の280℃の熱風により熱処理を行い、厚さ4.3 μ mの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

このフィルムのR_qは2.9nm、R_zは23.2nm、R_aは1.9nm、R_tは28.0nm、非粒子指数は100％、HDは0.07、5nm以上の突起個数は1400万個/mm²、引張りヤング率、伸度は長手方向、幅方向にそれぞれ13.1/13.2GPa、45/46％であり、耐削れ性は◎、フィルム粉・粒子脱落性は◎、耐傷つき性は○であった。製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

実施例2

ポリエーテルイミド（日本GEプラスチック（株）製ultem-1000、以下PEIと略す）をNMPに10重量％溶解させ、PEI含有量が芳香族ポリアミドとPEIの合計量に対し1.5重量％含有されるように実施例1で得られた溶液Aとブレンドし、70℃で3時間充分に混合した。

こうして得られた混合溶液を濾過精度5000nm、1000nmのフィルターを通した後、径が30 μ m以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度120℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度（T_b）は140℃、熱風温度（T_a）は170℃であり、脱溶媒速度は10.2％/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40

℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速5m/秒の280℃の熱風で熱処理を行い、厚さ4.3μmの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

実施例3

ポリカーボネート（出光石油化学（株）製タフロン、以下PCと略す）をNMPに10重量％溶解させ、PC含有量が芳香族ポリアミドとPCの合計量に対し2.0重量％含有されるように実施例1で得られた溶液Aとブレンドし、50℃で3時間充分に混合した。

こうして得られた混合溶液を濾過精度5000nm、1000nmのフィルターを通した後、径が30μm以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度50℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度（T_b）は110℃、熱風温度（T_a）は140℃であり、脱溶媒速度は7.2%/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速5m/秒の280℃の熱風で熱処理を行い、厚さ4.3μmの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

実施例4

ポリアリレート（ユニチカ（株）製U-100、以下PARと略す）をNMPに10重量％溶解させ、PAR含有量が芳香族ポリアミドとPARの合計量に対し8.0重量％含有されるように実施例1で得られた溶液Aとブレンドし、50℃で3時間充分に混合した。

こうして得られた混合溶液を濾過精度5000nm、1000nmのフィルターを通した後、径が30μm以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度50℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度（T_b）は140℃、熱風温度（T_a）は170℃であり、脱溶媒速

度は10.3%/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速5m/秒の280℃の熱風で熱処理を行い、厚さ4.3μmの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

実施例5

パラフェニレンジアミンとテレフタル酸クロライドより公知の方法で重合、洗浄、乾燥された η_{inh} が5.5（濃硫酸中ポリマー0.5g/10mlで測定された固有粘度）のポリパラフェニレンテレフタルアミド（以下PPTAと略す）を、硫酸濃度99.5%の濃硫酸にポリマー濃度が12重量%となるように溶解させた。

一方、NMP中で4,4'-ジアミノジフェニルエーテル100モル%と、無水ピロメリット酸93モル%を温度が50℃を超えないように2時間重合させ、重合完了後、大量の水で最沈し、更に水、アセトンで繰り返し洗浄後、50℃で真空乾燥させることにより、ポリイミド（以下PIと略す）の前駆体であるポリアミド酸を得た。

このポリアミド酸粉末をPIとしての重量分率が4%となるように先に得られたPPTA溶液中に添加し、50℃で3時間攪拌し、十分に溶解させた。

こうして得られた製膜原液を60℃に保ったまま、Tbが60℃であるタンタル製のエンドレスベルト上に流延し、温度90℃、相対湿度約70%の加湿空気を吹き付けた（Ta=90℃）。次に流延されたポリマーフィルムをベルトごと0℃の40%硫酸溶液中に導入して凝固を行い、ベルトから剥離後、10℃の水浴で水洗、1%苛性ソーダ浴で中和、更に50℃の温水浴で洗浄を行い、テンターに導入し、160℃で30秒乾燥し、更に風速5m/秒の350℃の熱風で熱処理を行って厚さ4.3μmの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。製造工程中、長手方向、幅方向にそれぞれ1.1倍、1.25倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

実施例 6

NMPで十分に分散を行った一次粒径20nmのコロイダルシリカを芳香族ポリアミドに対し、0.1重量%含有するように添加し、その上で、実施例1と同様に重合を行い、この溶液に実施例1と同様にPES溶液をブレンドした。更にこの製膜原液を実施例1と同様に製膜してフィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

比較例 1

実施例1で得られた溶液Aのみをそのまま、実施例1と同様に製膜してフィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

比較例 2

実施例2において、PEI含有量が12重量%となるように溶液Aとブレンドした以外は実施例2と同様にしてフィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

比較例 3

実施例1においてPES含有量が0.3重量%となるように溶液Aとブレンドし、Ta、Tbともに170℃となるように乾燥させた以外は実施例1と同様に製膜を行いフィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

比較例 4

実施例1で得られた溶液Aに、超音波によりNMP中で分散された一次粒径30nmのコロイダルシリカを含有量が2重量%となるように芳香族ポリアミドに対し添加し、60℃で3時間攪拌を行い、異種重合体は添加せずに製膜原液とし、実施例1と同様に製膜し、フィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表1から表5に示す。

表1

	異種重合体 または粒子	含有量 (重量%)	δa (MJ/m ³) ^{1/2}	δb (MJ/m ³) ^{1/2}	$ \delta a - \delta b $ (MJ/m ³) ^{1/2}	ボリマ-吐出時 温度 (°C)	熱風温度 Ta (°C)	支持体温度 Tb (°C)
実施例 1	PES	3	56.6	53.6	3.0	60	170	140
実施例 2	PEI	1.5	56.6	55.7	0.9	120	170	140
実施例 3	PC	2	56.6	49.2	7.4	50	140	110
実施例 4	PAR	8	56.6	51.1	5.5	50	140	110
実施例 5	PI (ボリマミド酸)	4	59.9	58.9	1.0	60	90 (70RH%)	60
実施例 6	PES	3	56.6	53.6	3.0	60	170	140
	ポリマミド酸	0.1						
比較例 1	なし	なし	56.6	—	—	60	170	140
比較例 2	PEI	12	56.6	55.7	0.9	120	170	140
比較例 3	PES	0.3	56.6	53.6	3.0	60	170	170
比較例 4	ポリマミド酸	2	56.6	—	—	60	170	140

表 2

	脱溶媒速度 (%/分)	乾燥温度 (°C)	熱処理温度 (°C)	熱処理風速 (m/秒)	縦延伸倍率	横延伸倍率
実施例 1	10.2	160	280	5	1.2	1.3
実施例 2	10.2	160	280	5	1.2	1.3
実施例 3	7.2	160	280	5	1.2	1.3
実施例 4	10.3	160	280	5	1.2	1.3
実施例 5	3.2	160	350	5	1.1	1.25
実施例 6	9.9	160	280	5	1.2	1.3
比較例 1	10.1	160	280	5	1.2	1.3
比較例 2	10.3	160	280	5	1.2	1.3
比較例 3	20.5	160	280	5	1.2	1.3
比較例 4	10.5	160	280	5	1.2	1.3

表 3

	Rq (nm)	Rz (nm)	Ra (nm)	Rt (nm)	Rt/Ra	非粒子指数 (%)	HD (nm)	平均突起径 (nm)
実施例 1	2.9	23.2	1.9	28.0	14.7	100	0.07	190
実施例 2	4.8	57.2	3.7	66.2	17.9	100	0.13	420
実施例 3	1.5	12.0	0.9	13.5	15.0	100	0.06	60
実施例 4	2.8	30.2	2.2	44.0	20.0	100	0.15	350
実施例 5	3.1	28.4	2.3	32.4	14.1	100	0.10	210
実施例 6	3.7	33.5	2.3	40.7	17.7	99	0.12	180
比較例 1	0.9	11.3	0.8	17.5	21.8	100	0.02	20
比較例 2	12.5	120	10.8	250	23.1	100	0.16	560
比較例 3	0.9	10.5	0.7	13.5	19.3	100	0.06	30
比較例 4	8.4	88.0	6.7	105	15.7	3	0.66	40

表 4

	突起個数 (万個/mm ²)					断面積 (%)			粒子突起		ヤング率 (GPa)	伸度 (%)
									個数 (万個/mm ²)	高さ (nm)		
	5nm ≦	10nm ≦	15nm ≦	50nm ≦		5nm	10nm	15nm				
実施例 1	1400	250	70	0		7.8	2.3	0.03	—	—	13.1/13.2	MD/TD 45/46
実施例 2	580	80	40	20		15.5	6.2	1.3	—	—	13.5/13.3	36/35
実施例 3	250	4	0	0		0.9	0	0	—	—	12.0/11.7	52/36
実施例 4	130	100	60	40		4.3	1.6	0.9	—	—	11.0/10.8	46/39
実施例 5	720	280	160	0		7.3	1.8	0.04	—	—	14.2/13.5	28/29
実施例 6	1450	300	100	2		8.0	2.4	0.3	10.0	42	13.1/13.1	42/44
比較例 1	18	0	0	0		0.02	0	0	—	—	13.2/13.1	46/48
比較例 2	275	120	100	80		22.0	11.3	6	—	—	9.5/9.6	27/25
比較例 3	65	8	0	0		0.4	0	0	—	—	13.3/13.2	46/45
比較例 4	780	420	210	80		2.2	1.0	0.7	750	38	13.0/13.0	45/40

MD : 長手方向
TD : 幅方向

表 5

	耐削れ性	フィلم粉・粒子 脱落性	耐傷つき性	出力特性 (dB)	ドロップアウト (個/分)	耐久性
実施例 1	◎	◎	○	2.3	0.3	○
実施例 2	○	○	○	-0.3	1.1	△
実施例 3	◎	○	△	2.0	1.5	△
実施例 4	○	○	△	1.9	0.8	△
実施例 5	◎	◎	○	2.0	0.5	○
実施例 6	◎	◎	○	1.5	1.1	○
比較例 1	◎	×	×	2.7	0.3	×
比較例 2	×	×	△	-2.3	3.2	△
比較例 3	△	×	×	1.4	0.3	×
比較例 4	×	×	△	-1.3	3.7	×

実施例 7

脱水したNMPに90モル%に相当するCPAと10モル%に相当するDPEとを溶解させ、これに98.5モル%に相当するCTPCを添加し、2時間攪拌により重合後、炭酸リチウムで中和を行い、ポリマー濃度が10.5重量%の芳香族ポリアミドの溶液を得た。これをポリマー溶液Aとする。

一方、乾燥した三井東圧化学(株)製PES-E2010(以下、PESと略す)をNMPに15重量%になるように溶解した。このPES溶液をポリマー溶液Aに、PESが芳香族ポリアミドに対し3重量%になるように添加した。これをポリマー溶液Bとする。

このポリマー溶液Bを5 μ mカットのフィルターを通した後、表面が鏡面状のステンレス製ベルト上に流延し、150℃で5分間加熱して溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。この時のゲルフィルムのポリマー濃度は39.8重量%であり、脱溶媒速度は5.9%/分であった。次に、水槽内へフィルムを2分間通して残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行なった。この間に、フィルムの長手方向に1.2倍延伸を行った。その後、風速3m/秒の280℃の熱風で乾燥・熱処理を行うと同時にフィルムの幅方向に1.3倍の延伸を行い、更に、250℃で1.5分の熱処理を行い、次いで20℃/秒の速度で徐冷して厚さ4.2 μ mの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

製造条件、フィルム特性を表6から表10に示す。

実施例 8

実施例7で得たポリマー溶液Bに、更に、平均粒径が20nmの球状シリカをポリアミドに対し0.2重量%になるように添加し、以下、実施例7と同様の方法で製膜した。

製造条件、フィルム特性を表6から表10に示す。

実施例 9

実施例7で得たポリマー溶液Aに、PESを芳香族ポリアミドに対し4重量%になるように実施例6と同様の方法で添加し、以下、実施例7と同様の方法で製

膜した。

製造条件、フィルム特性を表 6 から表 10 に示す。

実施例 10

実施例 7 で得たポリマー溶液 B を用いて、乾燥条件を 220℃ で 1.5 分間加熱とする以外は実施例 7 と同様の方法で製膜した。

製造条件、フィルム特性を表 6 から表 10 に示す。

比較例 5

実施例 6 で得たポリマー溶液 A に、PES を芳香族ポリアミドに対し 0.05 重量% になるように実施例 7 と同様の方法で添加し、以下、実施例 7 と同様の方法で製膜した。

製造条件、フィルム特性を表 6 から表 10 に示す。

比較例 6

実施例 7 で得たポリマー溶液 A に、PES を芳香族ポリアミドに対し 20 重量% になるように実施例 7 と同様の方法で添加し、以下、実施例 7 と同様の方法で製膜した。ただし、乾燥条件は 150℃ で 6 分間である。

製造条件、フィルム特性を表 6 から表 10 に示す。

表 6

	異種重合体 または粒子	含有量 (重量%)	熱風温度 Ta (°C)	支持体温度 Tb (°C)	脱溶媒速度 (%/分)
実施例 7	PES	3	150	95	5.9
実施例 8	PES	3	150	95	6.1
	ポリアリル	0.2			
実施例 9	PES	4	150	95	5.8
実施例 10	PES	3	220	95	17.0
比較例 5	PES	0.05	150	95	5.7
比較例 6	PES	20	150	95	5.5

表 7

	熱処理温度 (°C)	熱処理風速 (m/秒)	再熱処理 温度(°C)	縦延伸倍率	横延伸倍率
実施例 7	280	3	250	1.2	1.3
実施例 8	280	3	250	1.2	1.3
実施例 9	280	3	250	1.2	1.3
実施例 10	280	3	250	1.2	1.3
比較例 5	280	3	250	1.2	1.3
比較例 6	280	3	250	1.2	1.3

表 8

	Rq (nm)	Rz (nm)	Ra (nm)	Rt (nm)	Rt/Ra	非粒子指数 (%)	HD (nm)	平均突起径 (nm)
実施例 7	2.5	21.3	1.8	26.3	14.6	100	0.06	220
実施例 8	2.7	27.5	1.9	30.4	16.0	99	0.06	210
実施例 9	3.3	29.2	2.5	32.3	12.9	100	0.05	280
実施例 10	4.1	33.6	3.2	44.0	13.8	100	0.11	330
比較例 5	0.9	11.0	0.8	16.3	20.4	100	0.03	30
比較例 6	8.4	81.5	8.1	97.0	12.0	100	0.10	380

表 9

	突起個数 (万個/mm ²)					断面積 (%)			粒子突起		ヤング率 (GPa)
	5nm ≤	10nm ≤	15nm ≤	50nm ≤	50nm ≤	5nm	10nm	15nm	個数 (万個/mm ²)	高さ (nm)	
実施例 7	860	280	44	0	0	8.2	2.2	0.3	—	—	13.2
実施例 8	1200	400	62	1	1	7.9	2.5	0.4	17	65	13.1
実施例 9	520	400	220	0	0	13.5	7.6	2.7	—	—	13.1
実施例 10	430	380	270	15	15	5.2	3.2	2.3	—	—	12.7
比較例 5	54	4	0	0	0	0.5	0	0	—	—	13.2
比較例 6	940	690	430	30	30	26.2	13.4	5.3	—	—	10.8

表10

	耐削れ性	フィルム粉・粒子 脱落性	耐傷つき性	出力特性 (dB)	ドロップアウト (個/分)	耐久性
実施例7	◎	◎	○	2.2	0.3	○
実施例8	◎	◎	○	1.7	0.6	○
実施例9	○	○	△	1.9	0.3	○
実施例10	○	○	△	-0.7	1.3	△
比較例5	△	×	×	0.8	0.4	×
比較例6	×	×	×	-2.4	4.2	×

実施例 1 1

NMP中で充分に分散を行った一次粒径80 nmのコロイダルシリカを芳香族ポリアミドに対し、0.02重量%含有するように添加し、その上で実施例1と同様に重合を行い、この溶液に実施例1と同様にPES溶液をブレンドした。こうして得られた混合溶液を濾過精度5000 nm、1000 nmのフィルターを通した後、径が30 μ m以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度60℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度(T_b)は120℃、熱風温度(T_a)は150℃であり、脱溶媒速度は8.5%/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速3 m/秒の250℃の熱風により熱処理を行い、厚さ4.3 μ mの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表11から表15に示す。

実施例 1 2

一次粒径50 nmのコロイダルシリカを芳香族ポリアミドに対し、0.005重量%となるように添加し、また、PESが芳香族ポリアミドに対し、6重量%となるように添加した以外は実施例11と同様に重合を行い、混合原液を調製した。こうして得られた混合溶液を濾過精度5000 nm、1000 nmのフィルターを通した後、径が30 μ m以上の表面欠点の頻度が0.005個/mm²のエンドレスベルト上にキャスト時溶液温度60℃で流延した。この時のキャスト時の支持体温度(T_b)は120℃、熱風温度(T_a)は170℃であり、脱溶媒速度は7.2%/分であった。ベルトから剥離されたフィルムは、続いて40℃の水浴中に5分間浸漬後、160℃で30秒乾燥を行い、風速6 m/秒の250℃の熱風により熱処理を行い、厚さ4.3 μ mの芳香族ポリアミド系フィルムを得た。また、製膜中に長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍の延伸を行った。

製造条件、フィルム特性を表11から表15に示す。

比較例 7

実施例 1 の混合原液を用いて、熱処理時の風速を 35 m/秒とする以外は実施例 1 と同様に製膜を行い、厚さ 4.3 μ m の芳香族ポリアミド系フィルムを得た。このフィルムは、表面にクレーター状の凹凸が無数に存在する面荒れの大きなフィルムであり、突起個数をカウントすることも困難であった。

製造条件、フィルム特性を表 11 から表 15 に示す。

表 11

	異種重合体 または粒子	含有量 (重量%)	δa (MJ/m ³) ^{1/2}	δb (MJ/m ³) ^{1/2}	$ \delta a - \delta b $ (MJ/m ³) ^{1/2}	ポリマ-吐出時 温度 (°C)	熱風温度 Ta (°C)	支持体温度 Tb (°C)
実施例 11	PES	3	56.6	53.6	3.0	60	150	120
	ポイダ'ルリカ	0.02						
実施例 12	PES	6	56.6	53.6	3.0	60	170	120
	ポイダ'ルリカ	0.005						
比較例 7	PES	3	56.6	53.6	3.0	60	170	140

表 12

	脱溶媒速度 (%/分)	乾燥温度 (°C)	熱処理温度 (°C)	熱処理風速 (m/秒)	縦延伸倍率	横延伸倍率
実施例 11	8.5	220	250	3	1.1	1.4
実施例 12	7.2	220	250	6	1.1	1.4
比較例 7	11.5	220	280	35	1.2	1.3

表 1 3

	Rq (nm)	Rz (nm)	Ra (nm)	Rt (nm)	Ri/Ra	非粒子指数 (%)	HD (nm)	平均突起径 (nm)
実施例 1 1	1.7	18.5	1.2	17.8	14.8	99	0.03	70
実施例 1 2	2.7	24.2	1.8	30.4	16.9	99	0.10	140
比較例 7	1.2	12.1	1.0	12.5	12.5	100	—	—

* 比較例 7 : クレーター状の大きな面荒れが全面に発生した。

表 1 4

	突起個数 (万個/mm ²)				断面積 (%)			粒子突起		ヤング率 (GPa)	伸度 (%)	
								個数 (万個/mm ²)	高さ (nm)			
	5nm ≤	10nm ≤	15nm ≤	50nm ≤	5nm	10nm	15nm					
実施例 1 1	800	170	12	0	2.4	0.3	0.01	38	2.2	11.3/18.2	MD/TD	50/38
実施例 1 2	690	280	20	0	6.5	1.8	0.02	31	0.7	11.6/17.3	MD/TD	55/31
比較例 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.7/12.8	MD/TD	48/50

MD : 長手方向
TD : 幅方向

表15

	耐削れ性	フィルム粉・粒子 脱落性	耐傷つき性	出力特性 (dB)	ドロップアウト (個/分)	耐久性
実施例11	◎	◎	○	3.1	0.1	○
実施例12	◎	◎	○	2.9	0.3	○
比較例7	×	△	×	-0.8	2.5	×

産業上の利用可能性

表面に本質的に均一、微細で、かつ芳香族ポリアミドとの親和性が格段に高いため破壊されにくい表面突起が形成された芳香族ポリアミド系樹脂成形体を得られる。

また、磁気記録媒体とした時の電磁変換特性、耐久性に優れた磁気記録媒体用ベースフィルムとして好適に用いることのできる芳香族ポリアミドフィルムが得られる。

請求の範囲

1. 少なくとも一つの表面の原子間力顕微鏡による自乗平均粗さが1.0 nm以上で、かつ十点平均粗さが80 nm以下であり、少なくとも一方向の引張りヤング率が9.8 GPa以上であることを特徴とする芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
2. 該表面における高さ5 nm以上の突起の非粒子指数が80 %以上である請求項1に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
3. 該表面における突起の平均高さを突起の平均径で除した値が $1/40 \sim 1/2$ である請求項1に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
4. 該表面における突起の平均高さを突起の平均径で除した値が $1/40 \sim 1/2$ である請求項2に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
5. 該表面における突起の平均径が30 nm以上300 nm以下である請求項1に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
6. 該表面における非粒子突起の最大突起高さが平均粗さの20倍以下である請求項1に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
7. 該表面上に形成される高さ5 nm以上の突起個数が 2×10^5 個/mm²以上である請求項1に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
8. さらに高さ50 nm以上の突起が 2×10^5 個/mm²以下であり、高さ5 mmの水平面で切った突起の断面積が、総面積の1～20 %である請求項7に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。
9. 該表面における粒子突起の個数が 0.1×10^4 個/mm²以上 20×10^4 個

／mm²以下である請求項 1 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

10. 該表面における粒子突起の平均高さが 10 nm 以上 75 nm 以下である請求項 9 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

11. 粒子突起が実質的に無機化合物に起因するものである請求項 10 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

12. 該表面を形成する芳香族ポリアミドが、芳香族ポリアミドと 0.1 重量%以上 10 重量%未満の芳香族ポリアミド以外の異種重合体を含んでなる請求項 1 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

13. 芳香族ポリアミドの溶解性パラメーター δa 、異種重合体の溶解性パラメーター δb が、下式を満たす請求項 12 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

$$50 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2} \leq \delta a \leq 70 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$$
$$|\delta a - \delta b| \leq 20 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$$

14. 異種重合体が、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルイミド系重合体、ポリフェニレンオキシド系重合体、ポリケトン系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリエステル系重合体およびポリイミド系重合体から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 12 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

15. 異種重合体が、ポリスルホン系重合体である請求項 14 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

16. 粒子を 0.0001 重量%以上 1.0 重量%以下含有する請求項 12 に記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

17. 成形体がフィルムである請求項1～16のいずれかに記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体。

18. 請求項1～16のいずれかに記載の芳香族ポリアミド系樹脂成形体の少なくとも一面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体。

19. 磁性層が金属薄膜型磁性層からなるものである請求項18に記載の磁気記録媒体。

20. 磁気記録媒体が、幅が2.3～13mm、支持体厚みが6.5 μ m以下、長さが100m/巻以上、磁気記録媒体としての記録密度が8キロバイト/mm²以上である磁気テープである請求項18に記載の磁気記録媒体。

21. 異種重合体と芳香族ポリアミドの非プロトン性有機極性溶液を支持体に流延し、3～15%/分の脱溶媒速度で乾燥後、水浴に通じ、かつその後の乾燥および/または熱処理工程において、その最高温度が異種重合体のガラス転移温度(℃)以上、(ガラス転移温度+100℃)以下であり、フィルム面に接する気流風速が1m/s以上30m/s以下であることを特徴とする請求項17に記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J5/18, G11B5/704 // C08L77:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J5/18, G11B5/704 // C08L77:10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-122135, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 24, 1991 (24. 05. 91), Claim; table 1 (Family: none)	1 - 21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

November 21, 1997 (21. 11. 97)

Date of mailing of the international search report

December 2, 1997 (02. 12. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08J5/18, G11B5/704// C08L77:10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08J5/18, G11B5/704// C08L77:10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-122135, A (旭化成工業株式会社) 24. 5月. 91 (24. 05 . 1991) 特許請求の範囲、第1表 (ファミリーなし)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 97

国際調査報告の発送日

02.12.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

印

4F

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

THIS PAGE BLANK (USPTO)